

(54) REVERSIBLE THERMAL RECORDING MATERIAL

- (11) 2-566 (A) (43) 5.1.1990 (19) JP
(21) Appl. No. 63-310600 (22) 8.12.1988 (33) JP (31) 87p.310969 (32) 10.12.1987
(71) RICOH CO LTD (72) YOSHIHIKO HOTTA(1)
(51) Int. Cl.⁵ B41M5/26

PURPOSE: To obtain a reversible thermal recording material having small decrease in the transparency of a transparent part even if it is repeatedly printed by providing a thermal layer in which its transparency is reversibly changed depending upon temperature on a support, and an overcoating layer containing as a main ingredient ultraviolet ray curable resin or electron beam curable resin thereon.

CONSTITUTION: A thermal layer containing as main ingredients resin base material and organic low molecular weight substance dispersed in resin base material on a support in such a manner that its transparency is reversibly changed depending upon temperature, and an overcoating layer containing as a main ingredient ultraviolet ray curable or electron beam curable resin thereon are provided. After the ultraviolet ray or electron beam curable resin is cured by the radiation of ultraviolet ray or electron beam, it exhibits excellent mechanical strength together with high heat resistance as compared with other resin. Thus, the surface is easily deformed by the heat and pressure of heating means such as a thermal head, etc., which does not cause a decrease in the transparency.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-566

⑬ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月5日

B 41 M 5/26

6956-2H
6956-2H

B 41 M 5/18

1 0 1 A
E

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 可逆性感熱記録材料

⑯ 特 願 昭63-310600

⑰ 出 願 昭63(1988)12月8日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)12月10日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-310969

㉑ 発 明 者 堀 田 吉 彦 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
㉒ 発 明 者 久 保 敬 司 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
㉓ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
㉔ 代 理 人 弁 理 士 佐 田 守 雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

可逆性感熱記録材料

2. 特許請求の範囲

1. 支持体上に樹脂母材とこの樹脂母材中に分散された有機低分子物質とを主成分としてなり、温度に依存して透明度が可逆的に変化する感熱層とその上に架外線硬化性樹脂又は電子線硬化性樹脂を主成分とするオーバーコート層とを設けたことを特徴とする可逆性感熱記録材料。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は温度による感熱体の可逆的な透明度変化を利用して記録及び消去を行なう可逆性感熱記録材料に関する。

従来技術

可逆的な記録及び消去が可能な感熱記録材料として支持体上にポリエステル等の樹脂中に高級アルコール、高級脂肪酸等の有機低分子物質

を分散した感熱層を設けたものが、例えば特開昭54-119377号、同55-154198号等で知られている。この種の記録材料による記録、即ち画像形成及び消去は感熱層の温度による透明度変化を利用したものである。

しかし従来の可逆性感熱記録材料においては表面をサーマルヘッド等で印字加熱して画像形成する際、これら加熱手段の熱や圧力により表面が変形し易いため、画像の形成及び消去を繰返すうちにこの変形が次第に累積して透明部の透明度を低下させるという欠点があった。

目 的

本発明の目的はサーマルヘッド等の印字加熱により画像形成する際に繰返し印字を行なっても透明部の透明度低下の少ない可逆性感熱記録材料を提供することができる。

構 成

本発明の可逆性感熱記録材料は支持体上に樹脂母材とこの樹脂母材中に分散された有機低分子物質を主成分としてなり、温度に依存して透

明度が可逆的に変化する感熱層とその上に紫外線硬化性樹脂又は電子線硬化性樹脂を主成分とするオーバーコート層とを設けたことを特徴とするものである。

本発明記録材料の記録原理は感熱層の温度による透明度変化、即ち透明から白濁不透明への変化又はその逆の変化を利用したものである。なお透明部が透明に見えるのはこの部分の樹脂母材中に分散された有機低分子物質粒子が大きな結晶で構成されているため、一方の側から入射した光は散乱されることなく、他方の側に透過するからであると考えられる。また不透明部が白く見えるのはこの部分の樹脂母材中に分散された有機低分子物質粒子の微細結晶が集合した多結晶で構成され、個々の結晶の結晶軸が様々な方向に向いているため、一方の側から入射した光は各結晶の界面で何度も屈折し散乱されるからであると考えられる。

以上のような温度による透明度変化を図面によって説明する。第1図において感熱層は例え

ば T_1 以下の常温では白濁不透明状態にある。これを $T_1 \sim T_2$ 間の温度に加熱すると透明になり、この状態で T_1 以下の常温に戻しても透明のままである。これは温度 $T_1 \sim T_2$ 間から温度 T_1 以下に至るまでに有機低分子物質が半溶融状態を経て多結晶から単結晶へと結晶が成長するからであると考えられる。更に T_2 以上の温度に加熱すると、最大透明度と最大不透明度との中間の半透明状態になる。次にこの温度を上げて行くと、再び透明状態をとることなく、最初の白濁不透明状態に戻る。これは温度 T_2 以上で有機低分子物質が溶融後、冷却されることにより多結晶が析出するからであると考えられる。なおこの不透明状態のものを $T_3 \sim T_4$ 間の温度に加熱した後、常温、即ち、 T_1 以下の温度に冷却した場合には透明と不透明との間の中間状態をとることができる。また前記、常温で透明になったものも再び T_2 以上の温度に加熱し、常温に戻せば、再び白濁不透明状態に戻る。即ち常温で不透明及び透明の両形態並びにその中間

状態をとることができる。

従って以上のような感熱層を有する感熱記録材料の表面に選択的に熱を印加することにより記録材料を選択的に加熱すれば透明地に白濁画像を、又は白濁地に透明画像を形成することができ、またこの画像形成は何回も繰返すことができる。またこのような画像を有する感熱記録材料の背面に着色シートを配置すれば白地に着色シートの色の画像、又は着色シートの色の地に白地の画像を形成することができる。更にこの感熱記録材料をオーバーヘッドプロジェクターのような投影装置で投影すれば白濁部は暗部として、また透明部は光の透過によって明部としてスクリーン上に写る。

しかし従来の可逆性感熱記録材料では前述のようにサーマルヘッド等加熱手段の熱及び圧力(詳しくは例えばサーマルヘッドの場合はサーマルヘッドとプラテンローラーとの間の圧力)によって表面が変形し易く、透明度低下の原因となっている。そこで本発明者らは表面の感熱

層をこのような熱及び圧力から保護するために感熱層上に樹脂オーバーコート層を設けることに着目し、オーバーコート層用樹脂について種々検討した結果、紫外線硬化性樹脂又は電子線硬化性樹脂が最適であることを見出した。これは紫外線硬化性樹脂又は電子線硬化性樹脂が紫外線照射又は電子線照射によって硬化後、他の樹脂に比べて高い耐熱性と同時に優れた機械的強度を示すからである。なお耐熱性又は機械的強度の一方が優れているだけでは表面の変形を低減することはできない。

本発明の可逆性感熱記録材料を作るには一般には下記方法により支持体上に感熱層を形成後、オーバーコート層を形成する方法が採用される。

- (1) 樹脂母材及び有機低分子物質を溶解した溶液、又は樹脂母材の溶液(溶剤としては有機低分子物質を溶解しないものを用いる)に有機低分子物質を微粒子状に分散してなる分散液を支持体上に塗布乾燥して感熱層を形成する。

(2) その上にオリゴマー(又はプレポリマー)

又はモノマー状態の紫外線硬化性樹脂又は電子線硬化性樹脂(液状)を塗布するか、或いはこの紫外線硬化性樹脂又は電子線硬化性樹脂を溶剤等に溶解した溶液を塗布し、必要あれば加熱乾燥し、紫外線又は電子線を照射して塗膜を硬化せしめることによりオーバーコート層を形成する。

こうして形成される感熱層の厚さは1~30 μ m程度が適当である。またオーバーコート層の厚さは1~15 μ m、好ましくは2~10 μ m程度が適当である。なおオーバーコート層の厚さが1 μ m未満では感熱層を保護することができなくなり、また15 μ mを越えると感熱層の熱感度が低下する。

本発明では感熱層を保護するために感熱層とオーバーコート層との間に樹脂中間層を設けることができる。この場合の中間層形成法としては通常の溶液塗布法が採用される。

次に以上のような感熱記録材料の製造に用い

られる材料等について説明する。まず感熱層については次の通りである。

感熱層形成用の溶媒としては、有機低分子物質及び樹脂母材の種類によって各種のものを用いることが可能である。例えばテトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、クロロホルム、四塩化炭素、エタノール、トルエン、ベンゼン等の有機溶剤が挙げられる。

なお、以上のようにして形成される感熱層においては、有機低分子物質は樹脂母材中に微粒子として分散状態で存在する。

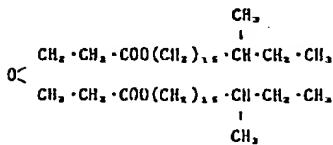
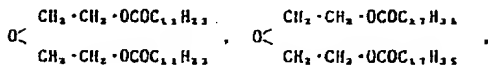
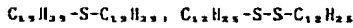
感熱層に使用される樹脂母材は有機低分子物質を均一に分散保持した皮膜又はシートを形成すると共に、最大透明時の透明度に影響を与える材料である。このため樹脂母材は透明性が良く、機械的に安定で、且つ成膜性の良い樹脂が好ましい。このような樹脂としてはポリ塩化ビニル；塩化ビニル~酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル~酢酸ビニル~ビニルアルコール共重

合、塩化ビニル~酢酸ビニル~マレイン酸共重合体、塩化ビニル~アクリレート共重合体等の塩化ビニリデン~塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン~アクリロニトリル共重合体等の塩化ビニリデン系共重合体；ポリエステル；ポリアミド；ポリアクリレート又はポリメタクリレート或いはアクリレート~メタクリレート共重合体、シリコン樹脂等が挙げられる。これらは単独で或いは2種以上混合して使用される。

一方、有機低分子物質は第1図の温度 T_1 ~ T_2 を選定することに応じて適宜選択すればよいが、融点30~200 $^{\circ}$ C、特に50~150 $^{\circ}$ C程度のものが好ましい。このような有機低分子物質としてはアルコール；アルカンジオール；ハロゲンアルコールまたはハロゲンアルカンジオール；アルキルアミン；アルカン；アルケン；アルキン；ハロゲンアルカン；ハロゲンアルケン；ハロゲンアルキン；シクロアルカン；シクロアルケン；シクロアルキン；飽和または不飽和モノまたはジカルボン酸またはこれらのエステル、

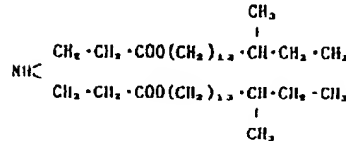
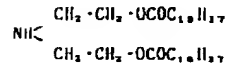
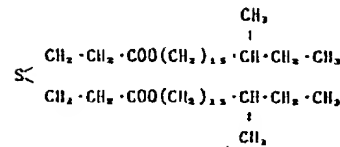
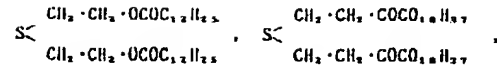
アミド、またはアンモニウム塩；飽和または不飽和ハロゲン脂肪酸またはこれらのエステル、アミド、またはアンモニウム塩；アリルカルボン酸またはそれらのエステル、アミドまたはアンモニウム塩；ハロゲンアリルカルボン酸またはそれらのエステル、アミド、またはアンモニウム塩；チオールアルコール；チオカルボン酸またはそれらのエステル、アミン、またはアンモニウム塩；チオールアルコールのカルボン酸エステル等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上混合して使用される。これらの化合物の炭素数は10~60、好ましくは10~38、特に10~30が好ましい。エステル中のアルコール基部分は飽和していても飽和していなくてもよく、またハロゲン置換されていてもよい。いずれにしても有機低分子物質は分子中に酸基、窒素、硫黄及びハロゲンの少なくとも1種、例えば-OH、-COOH、-CONH、-COOR、-NH-、-NH₂、-S-、-S-S-、-O-、ハロゲン等を含む化合物であることが好ましい。

更に具体的にはこれら化合物にはラウリン酸、ドデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸；ステアリン酸メチル、ステアリン酸テトラデシル、ステアリン酸オクタデシル、ラウリン酸オクタデシル、パルミチン酸テトラデシル、ベヘン酸ドコシル等の高級脂肪酸のエステル；



と、有機低分子物質の量が少ないため、不透明化が困難となる。

また本発明においては有機低分子物質の結晶成長を制御する物質を併用することができる。このような物質としては有機低分子物質と共融し、且つ有機低分子物質が半溶融状態にある温度範囲を広げることができるもの、結晶の動きを促進するもの等が挙げられる。例えば一般的に界面活性剤として用いられているもので、多価アルコール高級脂肪酸エステル；多価アルコール高級アルキルエーテル；多価アルコール高級脂肪酸エステル、高級アルコール、高級アルキルフェノール、高級脂肪酸高級アルキルアミン、高級脂肪酸アミド、油脂又はポリプロピレングリコールの低級オレフィンオキサイド付加物；アセチレングリコール；高級アルキルベンゼンスルホン酸のNa、Ca、Ba又はMg塩；高級脂肪酸、芳香族カルボン酸、高級脂肪族スルホン酸、芳香族スルホン酸硫酸モノエステル又はリン酸モノ又はジエステルのCa、Ba

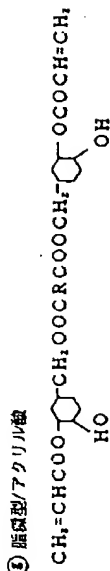
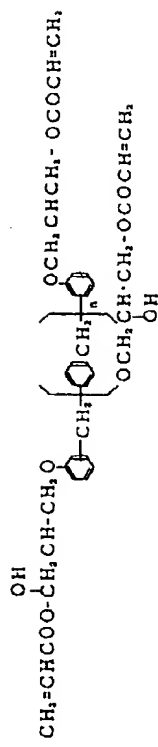
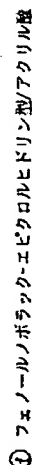
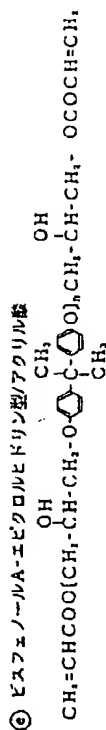


等のエーテル又はチオエーテル等がある。

なお感熱層中の有機低分子物質と樹脂母材との割合は重量比で1：0.5～1：16程度が好ましい。樹脂母材の割合がこれ以下になると、有機低分子物質を樹脂母材中に保持した膜を形成することが困難となり、一方、これ以上になる

又はMg塩；低度硫酸化油；ポリ長鎖アルキルアクリレート；アクリル系オリゴマー；ポリ長鎖アルキルメタクリレート；長鎖アルキルメタクリレート～アミン含有モノマー共重合体；スチレン～無水マレイン酸共重合体；オレフィン～無水マレイン酸共重合体；オレフィン～無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。またフィルムの可塑剤として用いられているリン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、オレイン酸ブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジオクチルデシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルベンジル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-n-ヘキシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、ジエチレングリコールジベンゾ

エポキシアクリレートは構造から大別してビスフェノールA型、ノボラック型、脂環型とがあり、これらエポキシ樹脂のエポキシ基をアクリル酸でエステル化し官能基をアクリロイル基としたものである。その導出例を(a)~(g)に示す。

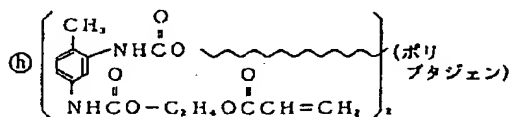


ところで電子線は紫外線に比べてエネルギーが大きく、また透過力も大きい。このため特にオーバーコート層中に顔料等を入れた時は、電子線の方が内部まで到達することができる。こうして電子線硬化の方が紫外線硬化より、いっそう緻密で均一な膜構造を形成できるので、更に優れた耐久性を示すことが期待できる。また、電子線は紫外線に比べて、硬化に要するエネルギーは約3分の1ですみ、設備投資は大きいですが、需要が多ければコストを下げることも期待できる。

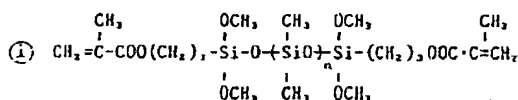
支持体の材料としては従来と同様、各種プラスチック、ガラス、金属等が使用される。支持体の厚さは用途により任意に選択できる。

中間層用の樹脂としてはポリアミド、例えば感熱層中の樹脂母材として挙げたものの他に、下記のような各種の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂が使用可能である。具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリウレタ

ポリブタジエン・アクリレートは末端OH基含有1,2-ポリブタジエンにイソシアネートや2-メルカプトエタノール等を反応させてから、更にアクリル酸等を反応させたものである。その構造例を(h)に示す。



シリコンアクリレートは例えば、有機官能性トリメトキシシランとシラノール基含有ポリシロキサンとの縮合反応（脱メタノール反応）によりメタクリル変性したものであり、その構造例を (i) に示す。



n: 10 ~ 14

一方、電子線硬化性樹脂の材料としては紫外線硬化性樹脂をそのまま用いることができる。

ン、飽和ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド等が挙げられる。

以下に本発明を実施例によって説明する。なお「部」及び「%」はいずれも重量基準である。

実施例 1

75 μ m 厚のポリエステルフィルム上に

ベヘン酸	8部
ステアリルステアレート	2部
フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	3部
塩化ビニル～酢酸ビニル共重合体 (UCC社製VYHH)	28部
テトラヒドロフラン	200部

よりなる溶液をワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥して15 μ m厚の感熱層を設けた。

その上に

ポリアミド樹脂(東レ社製 CN8000)	10部
メチルアルコール	90部

よりなる溶液をワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥して 1μ 厚の中間層を設けた。

更にその上にウレタンアクリレート系紫外線

硬化性樹脂の酢酸ブチル溶液（大日本インキ化学社製ユニディック17-824-9）をワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥後、80W/cmの紫外線ランプで紫外線を5秒間照射して5 μ m厚のオーバーコート層を設けた。その後65℃に再加熱することにより、透明な可逆性感熱記録材料を作成した。

実施例2

紫外線硬化性樹脂として三菱レーヨン社製FS-1052を用いた他は実施例1と同じ方法で透明な可逆性感熱記録材料を作成した。

実施例3

紫外線硬化性樹脂としてエポキシアクリレート系（大日本インキ化学社製ユニディックC7-127）を用い、且つオーバーコート層の厚さを10 μ mとした他は実施例1と同じ方法で透明な可逆性感熱記録材料を作成した。

実施例4

オーバーコート層の厚さを2 μ mとし、且つ紫外線照射の代りに300KeVの電子線加速器で電

子線を照射した他は実施例1と同じ方法で可逆性感熱記録材料を作成した。

比較例1

オーバーコート層及び中間層を設けなかった他は実施例1と同じ方法で透明な可逆性感熱記録材料を作成した。

次に以上のようにして作成した可逆性感熱記録材料を薄膜サーマルヘッドを用いて0.5mJ/ドットの熱で画像形成した後、65℃に再加熱して画像消去を行なう操作を50回繰返した。この時の画像部及び非画像部の濃度変化を、裏面に黒色紙を置いてマクベス濃度計RD514で測定した。その結果を下記表-1に示す。

（以下余白）

表-1

		初 期	50回繰返し テスト後
実施例1	画像部	0.45	0.43
	非画像部	1.42	1.41
実施例2	画像部	0.43	0.43
	非画像部	1.39	1.37
実施例3	画像部	0.50	0.51
	非画像部	1.40	1.39
実施例4	画像部	0.44	0.43
	非画像部	1.43	1.43
比較例1	画像部	0.44	0.40
	非画像部	1.40	0.95

効 果

本発明の可逆性感熱記録材料は以上のように紫外線硬化樹脂又は電子線硬化性樹脂を主成分とするオーバーコート層を設けたので、耐熱性及び機械的強度が増大し、このため画像の形成

及び消去を繰返しても透明部の劣化が少ないという利点を有している。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明可逆性感熱記録材料の記録及び消去原理の説明図である。

特許出願人 株式会社 リコー
代理人 弁理士 佐田 守 雄 外1名



第1図

